

Ce添加希土類パイロシリケートの結晶構造と放射線 応答特性の関係性の解明

著者	堀合 毅彦
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第19286号
URL	http://hdl.handle.net/10097/00130513

氏名
堀 合 毅 彦
研究科, 専攻の名称
東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料システム工学専攻
学 位 論 文 題 目
Ce 添加希土類パイロシリケートの結晶構造と放射線応答特性の
関係性の解明
論 文 審 査 委 員
主査 東北大学教授 吉川 彰 東北大学教授 山根 久典
東北大学教授 増本 博

論文内容要約

シンチレータ材料は X 線やガンマ線といった放射線を紫外・可視光に変換することができる材料であり、光電子増倍管等の光検出器と組み合わせることで放射線検出器として高エネルギー物理、核医学検査および資源探査に応用されている。シンチレータ材料の応用先の一つである資源探査に着目すると、近年の石油資源需要の増大に伴い、既存の石油層（深度：3,000 m, 地温：~120 °C）よりも大深度に存在するシェール層（深度：5,000 m, 地温：~200 °C）における資源探査が求められている。200 °C 程度の高温下においては、光電子増倍管のノイズが大きくなる、一方でシンチレータ材料の発光量は温度消光によって減少するため S/N 比が著しく悪化する。そのため、シェール層での資源探査に向けて 200 °C 程度の高温下においても温度消光せずに高い発光量を維持できるシンチレータ材料の開発が必要である。これらの条件を満たす材料として発光中心に Ce³⁺を使用した希土類パイロシリケート (Ce:RE₂Si₂O₇, RE=希土類イオン) に着目した。Ce:RE₂Si₂O₇ シンチレータに関する過去研究では、Ce 添加 Lu₂Si₂O₇、Ce 添加 Gd₂Si₂O₇ および Ce 添加 (La,Gd)₂Si₂O₇ の研究が行われており、資源探査に応用されている既存のシンチレータ材料 (Tl 添加 NaI および Ce 添加 Gd₂SiO₅) と比べて高い発光量、短い蛍光寿命および高いエネルギー分解能を有していることが報告されている (表 1)。以上に加えて、150 °C 程度の高温下においても高い発光量を維持できることも明らかとなっている。

ここで温度消光メカニズムに注目すると、大きく内部消光および外部消光の二つに分類することができる。さらに内部消光は、(i) 熱イオン化による消光、(ii) 熱緩和による消光に分けられる (図 1)。(i) 熱イオン化による消光過程においては、Ce³⁺の励起準位である 5d₁ 準位に励起された電子が高温下で伝導帯へと熱イオン化することによって発光に寄与しなくなる。(ii) 熱緩和による消光においては、5d₁ 準位に励起された電子が高温下で熱緩

表 1 既存のシンチレータ材料および希土類パイロシリケートの放射線応答特性

	Tl:NaI	Ce:Gd ₂ SiO ₅	Ce:Lu ₂ Si ₂ O ₇	Ce:Gd ₂ Si ₂ O ₇	Ce:(La _{0.09} Gd _{0.90}) ₂ Si ₂ O ₇
発光量 [光子/MeV]	46,000	16,000	26,000	24,000	35,000
蛍光寿命 [ns]	230	56	38	33	46
エネルギー分解能 @662 keV [%]	6.5	7.0	9.5-12.5	5.1	5.0
発光ピーク波長 [nm]	410	430	378	372	390
潮解性	あり	なし	なし	なし	なし

和による消光過程の活性化エネルギー（図 1 中の ΔE_{rex} ）以上のエネルギーを得ると短時間中にエネルギーを格子振動に渡して無輻射遷移することで消光する。外部消光の要因としては発光中心の濃度消光や欠陥準位・不純物による消光といった試料作製法に大きく依存する要因が考えられる。したがって、発光量の温度特性改善に向けて内部消光（熱イオン化による消光、熱緩和による消光）を抑制することが重要である。(i) 熱イオン化による消光は、伝導帯下端と Ce^{3+} 5d₁ 間のエネルギー差 (ΔE_{5d1-CB}) を大きくす

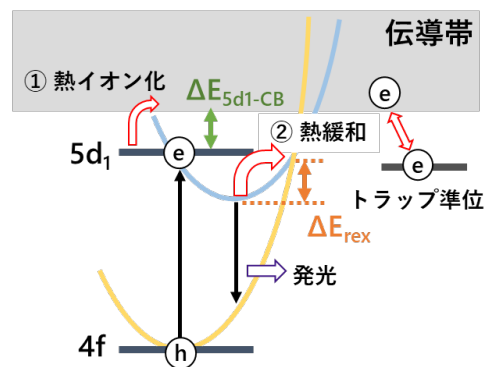


図 1 温度消光メカニズムの模式図

ることで抑制される。そのためにはバンドギャップエネルギーを大きくする、または 5d₁ 準位を 4f 準位側にシフトさせる（発光波長を長波長にする）必要がある。(ii) 熱緩和による消光は、 ΔE_{rex} を大きくすることで抑制される。そのためには 5d₁ 準位を伝導帯側にシフトさせる（発光波長を短波長にする）必要がある。以上のことから、 $\text{Ce:RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の発光量の温度特性の改善に向けて、温度消光メカニズムの解明および発光波長の制御を行う必要がある。

本研究では、シンチレータ材料として優れた特性を有している Ce^{3+} 添加希土類パイロシリケートシンチレータについて結晶構造と Ce^{3+} 5d₁-4f 遷移に伴う発光の関係性を明らかにし、発光量の温度特性が良いシンチレータ材料を開発することを目的とした。研究方針として、① Ce^{3+} 添加単一および複合希土類パイロシリケート試料の合成を網羅的に行い、その結晶構造と光学特性の関係から Ce^{3+} 添加希土類パイロシリケートの消光過程 (i) 熱イオン化、(ii) 熱緩和) について明らかにし、② シンチレータ材料への応用に向けて Ce^{3+} 添加希土類パイロシリケート透明体（単結晶）を作製し、結晶構造と発光量の温度特性の関係を明らかにすることとした。

希土類パイロシリケートは、そのほとんどが非一致溶融組成であることから融液からの単結晶育成が困難である。したがって、 Ce^{3+} 添加単一および複合希土類パイロシリケート試料 ($(\text{Ce}_{0.01}\text{La}_{0.99})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{Gd}_{0.99})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{Lu}_{0.99})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{La}_{0.50}\text{Gd}_{0.49})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{La}_{0.50}\text{Y}_{0.49})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{La}_{0.50}\text{Lu}_{0.49})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{Gd}_{0.50}\text{Y}_{0.49})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{Gd}_{0.50}\text{Lu}_{0.49})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{Y}_{0.49}\text{Lu}_{0.50})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{Y}_{0.24}\text{Lu}_{0.75})_2\text{Si}_2\text{O}_7$) は固相反応法を用いて焼結体の合成を行った。合成した試料の粉末 X 線回折測定の結果から、 $(\text{Ce}_{0.01}\text{La}_{0.50}\text{Lu}_{0.49})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ および $(\text{Ce}_{0.01}\text{Gd}_{0.50}\text{Lu}_{0.49})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ では二相に分離してしまうことが明らかとなった。固溶体を得ることができた組成について、 $(\text{Ce}_{0.01}\text{Lu}_{0.99})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{Y}_{0.49}\text{Lu}_{0.50})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{Y}_{0.24}\text{Lu}_{0.75})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ は単斜晶系（空間群：C2/m）、 $(\text{Ce}_{0.01}\text{Y}_{0.99})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{Gd}_{0.99})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{Gd}_{0.50}\text{Y}_{0.49})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ は直方晶系（空間群：Pna2₁）、 $(\text{Ce}_{0.01}\text{La}_{0.50}\text{Y}_{0.49})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{La}_{0.50}\text{Gd}_{0.49})_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $(\text{Ce}_{0.01}\text{La}_{0.99})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ は単斜晶系（空間群：P2₁/c）であることが確認できた。リートベルト法を用いて得られた回折パターンから結晶構造解析を行った結果、RE-O 平均結合長さと RE の平均イオン半径には強い正の相関があることが明らかとなった。一般に希土類サイトの結晶場の強さと RE-O 結合長さは反比例の関係にあり、RE

の平均イオン半径が大きくなることで結晶場の強さは弱くなり、その結果として発光波長は短波長側へとシフトすることが期待される。一方で、希土類サイトの結晶場の対称性（電荷の偏り）と RE の平均イオン半径にも正の相関があった。これより、RE の平均イオン半径が大きくなるほど結晶場の対称性が低下（電荷の偏りが大きくなる）し、その結果として発光波長は長波長へとシフトすることが期待される。

Ce:RE₂Si₂O₇ の結晶構造と発光波長の関係を明らかにするために Xe ランプを用いたフォトルミネッセンス励起・発光スペクトル測定を行った。図 2 に発光波長と平均イオン半径の関係を示したが、単斜晶系（C2/m）の試料は平均イオン半径が大きくなると発光波長は長波長にシフトした。これより、単斜晶系（C2/m）においては結晶場の対称性（電荷の偏り）による影響が大きいことが明らかとなった。一方で、直方晶系（Pna2₁）および単斜晶系（P2₁/c）の試料は平均イオン半径が大きくなると発光波長は短波長にシフトした。したがって、直方晶系（Pna2₁）および単斜晶系（P2₁/c）においては結晶場の強さによる影響が大きいことがわかった。温度消光過程の解明に向けて、Ce:RE₂Si₂O₇ の真空準位基準束縛エネルギー準位図を作成し ΔE_{5d1-CB} を評価した。図 3 に Ce:RE₂Si₂O₇ の ΔE_{5d1-CB} と RE-O 平均結合長さの関係を示した。

これより、 ΔE_{5d1-CB} と RE-O 平均結合長さには正の相関があり、平均イオン半径が大きくなるにつれて熱イオン化による消光の抑制が期待される。また、25-300 °C の温度範囲で量子収率測定を行い、室温の量子収率が 85% まで消光した時の温度（T_{85%}）を消光温度とし ΔE_{5d1-CB} および発光波長の関係を評価した。Ce:RE₂Si₂O₇ の量子収率の消光温度（T_{85%}）と ΔE_{5d1-CB} には相関がみられず、T_{85%} は ΔE_{5d1-CB} の値に関わらずほとんど一定で高い温度を有していることが明らかとなった（図 4）。これは、Ce:RE₂Si₂O₇ の熱イオン化エネルギーが ΔE_{5d1-CB} と比べて十分小さいためであると考えられる。一方で、Ce:RE₂Si₂O₇ の量子収率の消光温度（T_{85%}）と発光波長には弱い負の相関があった（図 5）。

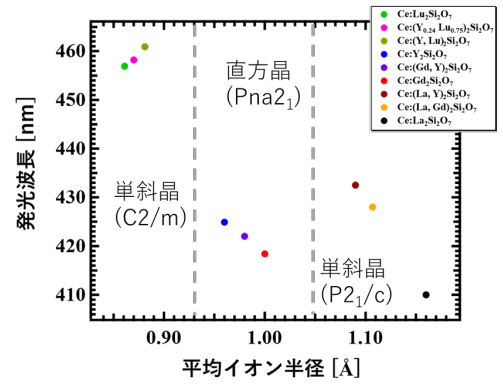


図 2 Ce:RE₂Si₂O₇ の発光波長と RE の平均イオン半径の関係

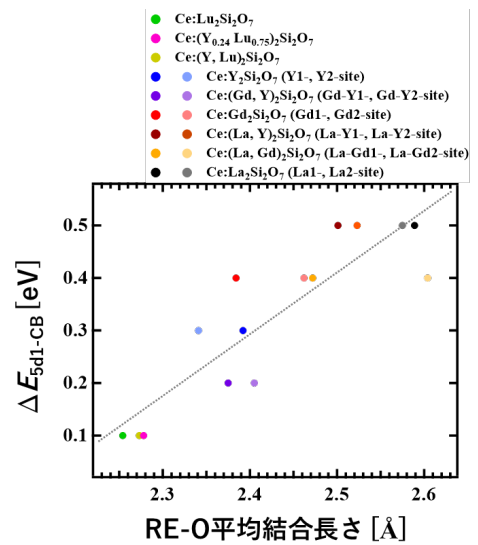


図 3 Ce:RE₂Si₂O₇ の ΔE_{5d1-CB} と RE-O 平均結合長さの関係

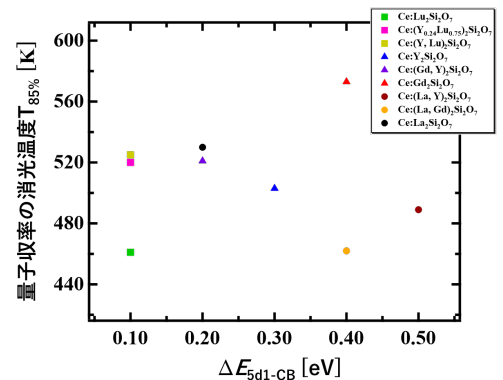


図 4 Ce:RE₂Si₂O₇ の量子収率の消光温度 T_{85%} と ΔE_{5d1-CB} の関係

発光波長が短波長になるほど温度消光が抑制されることから、 $\text{Ce:RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の温度消光は熱緩和によって引き起こされることがわかった。

シンチレータ材料としての応用に向けて、 $\text{Ce:}(\text{La,Gd})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ce:}(\text{Gd,Y})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ce:}(\text{Y,Lu})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の透明単結晶育成を試みた。マイクロ引下げ法を用いて単結晶育成を行った結果、 $(\text{Ce}_{0.015}\text{La}_x\text{Gd}_{0.985-x})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($x = 0.20 \sim 0.60$, 0.05 mol 刻み) で透明単結晶の育成に成功した。育成した結晶の粉末 X 線回折測定の結果から、全ての組成で単斜晶系 (空間群: $\text{P2}_1/\text{c}$) であることが確認できた。リートベルト法を用いて得られた回折パターンから結晶構造解析を行ったところ、格子定数 (a, b, c, β) は La 濃度増大に伴い大きくなる傾向がみられた。また、 $(\text{Ce}_{0.015}\text{La}_x\text{Gd}_{0.985-x})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ のフォトルミネッセンス励起・発光スペクトル測定の結果から、発光波長は La 濃度増大に伴い短波長側へとシフトした。La 濃度増大に伴い RE の平均イオン半径は大

きくなるため、この傾向は単斜晶系 ($\text{P2}_1/\text{c}$) 焼結体試料でみられた傾向と一致し、結晶場の強さが変化したことによる影響で発光波長が変化した。 $(\text{Ce}_{0.015}\text{La}_x\text{Gd}_{0.985-x})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の室温での放射線応答特性 (発光量、蛍光寿命) を評価したところ、発光量は La 濃度 0.25 mol で最大 (45,000 光子/MeV)、すべての組成で 30,000 光子/MeV 以上の高い値を有していた。発光量と La 濃度の関係性を評価すると、La 濃度増大に伴い発光量は減少する傾向がみられた。蛍光寿命は 2 成分存在し、遅い蛍光寿命成分は La 濃度増大に伴い長寿命化する傾向がみられた。以上のことから、La 濃度増大によって欠陥準位が形成され発光量の減少および蛍光寿命の遅い成分の長寿命化が引き起こされたと考えられる。25-175 °C の温度範囲で $(\text{Ce}_{0.015}\text{La}_x\text{Gd}_{0.985-x})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の発光量を評価した結果、すべての組成で 175 °C においても Tl:NaI の既存の石油層の地温 (~120 °C) における発光量 (~31,000 光子/MeV) と同程度以上の発光量を維持できることが明らかとなった。さらに、 $(\text{Ce}_{0.015}\text{La}_x\text{Gd}_{0.985-x})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の発光量の温度特性と発光波長の関係性を評価したところ負の相関があり、発光波長が短波長にシフトすると温度消光が抑制された。これは、焼結体試料で得られた結果と一致し、熱緩和による消光が抑制されたためである。

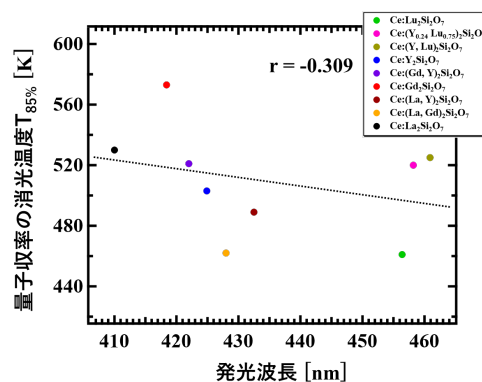


図5 $\text{Ce:RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の量子収率の消光温度 $T_{85\%}$ と発光波長の関係

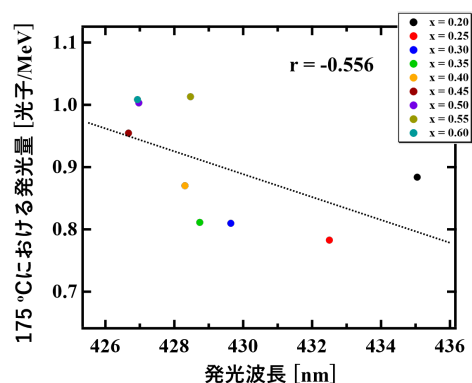


図6 $(\text{Ce}_{0.015}\text{La}_x\text{Gd}_{0.985-x})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ の発光量の温度特性 (25 °C の発光量を 1 で規格化) と発光波長の関係